

<https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20260033>

Sn 基钎料连接柔性石墨膜的结合机理与物理性能

马志鹏^{1,2}, 张玉亭¹, 庄碧莹^{1,3}, 刘坤营¹, 王闯¹, 李一楠⁴, 付晓微^{1,3}

(1 黑龙江科技大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022)

(2 黑龙江科技大学黑龙江省石墨烯粉体应用工程技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150022)

(3 黑龙江科技大学黑龙江省石墨烯应用研究重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150022)

(4 青岛理工大学机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520)

摘 要: 柔性石墨膜 (Flexible Graphite Film, FGF) 在柔性电子散热领域应用潜力巨大, 但其固有的润湿性差及层状结构制约了可靠连接。本文通过提出超声辅助镀覆-钎焊复合工艺, 采用纯 Sn 与 Sn9Zn 钎料, 实现了 FGF 的低温连接。系统优化了超声镀覆工艺, 并结合第一性原理计算的方法研究了 Sn/柔性石墨膜界面结合机制, 对比分析了有无超声辅助作用下接头组织与性能。结果表明: 超声镀覆可在柔性石墨膜表面形成均匀的镀层, 纯 Sn 钎料超声镀覆最佳时间为 45 s、温度为 320 °C、功率为 640 W, Sn9Zn 钎料超声镀覆最佳时间为 35 s、温度为 280 °C、功率为 800 W。超声钎焊能显著改善界面结合, 促进钎料与柔性石墨膜形成机械互锁结构。第一性原理计算显示, 界面处 Sn 原子失去电子、C 原子得到电子, C-Sn 键布居数介于 0.03~0.06, 结合分离功数值, 综合分析表明 Sn/柔性石墨膜界面结合由范德华力与电荷转移诱导的弱化学键合共同主导, 伴随弱共价-离子混合键合; 在接头性能方面, 纯 Sn 钎料超声辅助钎焊 3s 的接头导电性能最佳, 且优于 Sn9Zn 钎料超声辅助钎焊 5s 的接头, 电导率分别为 3.49×10^6 S/m 和 2.25×10^6 S/m, 在弯曲测试中稳定性优于无超声接头; 散热方面 Sn9Zn 焊接的接头整体优于纯 Sn 接头, 因连接过程中二次超声, 使不加超声焊接 5 s 的 Sn9Zn 接头展现出最优的导热率与热扩散率。

关键词: 柔性石墨膜; Sn 基钎料; 界面调控; 第一性原理; 散热性能

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-

在柔性电子、微加工封装、大数据与人工智能等技术的突破与融合推动下, 可穿戴传感设备实现了快速增长^[1-2]。这些设备正逐步演变为更小型、集成度更高、智能化程度更深、功能更丰富且更具柔性的装置^[3]。其不断增加的热密度与不断减小的散热空间使得电子设备的过热现象日益凸显^[4-6]。散热是柔性电子器件向高集成和多功能发展的关键瓶颈问题, 深入研究和改进柔性电子器件的散热机制, 对于推动其在关键技术领域的应用具有重要意义, 《中国制造 2025》和“十四五”国家重点研发计划将高性能热界面材料列为前沿新材料的发展重点^[7]。而目前使用的散热材料主要还是金属铜和铝, 因其是不可再生资源, 已面临枯竭, 制备生产工艺也复杂, 耗能大, 环境污染问题突出^[8]。柔性石墨膜 (Flexible Graphite Film, FGF) 作为一种具有独特物理化学性质的材料, 兼具良好柔性、较低密度、优异导电性能与导热性能, 在其散热模块等领域展现出巨大的应用潜力^[9-11], 有望成为下一代核心导热材料^[10]。然而, 实现柔性石墨膜与其它部件间稳定、导电且高效散热的可靠连接, 是其实际应用面临的关键技术瓶颈, 亟待开发先进的连接

方案。

Song 等人^[12]利用导电银胶将石墨薄膜基的射频天线与 SMA 连接器进行连接; Fan 等人^[13]采用喷胶与少量导电胶实现了石墨烯薄膜天线阵列与金属基板的连接, 但由于柔性石墨膜电子器件尺寸较小, 用于连接的部位受到尺寸限制, 很容易发生层间剥离引起连接失效。针对柔性石墨膜连接可靠性不足的问题, 研究人员开始选用冶金连接技术, 以期在接头界面形成冶金结合, 从而有效提高连接强度^[14]。Zhang 等人^[15]采用 Ni-Cr-P-Cu 钎料合金制备了石墨/Cu 活性钎焊接头, 断裂位置位于石墨上, 说明钎料与接头形成了牢固的结合。Tuan 等人^[16]采用 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti(wt.%) 活性钎料实现了石墨薄膜与氧化铝的钎焊连接, 石墨薄膜的层间距在钎焊后出现波动, 层间距的波动与界面反应层的形成对接头整体的导热性能几乎没有影响。

在电子器件的制备与组装过程中, 过高钎焊温度易导致热敏感元件损伤。超声辅助钎焊技术^[17]作为一种低温、高效、清洁的连接方法, 已在多种材料体系中展现出显著优势。研究表明, 超声波在固/液界面可诱发空化

收到初稿日期:

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LH2024E125), 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费(2024-KYYWF-1095), 青岛市自然科学基金(24-4-4-zrjj-171-jch)

作者简介: 马志鹏, 男, 1977 年生, 博士, 教授, 黑龙江科技大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022, 电话: 451-88036215, E-mail: mazhipeng@usth.edu.cn

效应,有效去除母材表面氧化膜^[18],并产生声流效应^[19-21],从而促进钎料在基体表面的润湿铺展^[22-26],增强界面结合强与导电性。Wielage 等^[27]采用纯 Sn 钎料实现 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 连接,通过在熔化钎料下方施加超声,证实空化作用可清除氧化层并改善钎料润湿性。Zhang 等^[28]采用超声辅助钎焊实现了 $\text{Cu}/\text{Sn58Bi-Foam Co}/\text{Cu}$ 接头的可靠连接,并通过第一性原理计算揭示了其界面结合机制。研究表明,超声诱发的空化效应能有效促进钎料在泡沫钴表面的润湿与铺展,从而在异种材料界面形成冶金结合,显著提升了接头的力学性能。

尽管超声辅助钎焊技术在低温连接方面展现出显著优势,但 Sn 基合金作为常用低温钎料,在柔性石墨膜连接中的应用潜力仍未得到充分挖掘。近期已有研究分析了 Sn 基钎料与其他碳材料的连接。Fu 等^[29]采用超声辅助技术在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现了纯 Sn 与石墨烯组装膜(GAF)的连接,发现超声作用能促进钎料渗透并形成界面过渡层;Li 等^[30]则通过球磨-放电等离子烧结法制备了石墨烯纳米片增强的 Sn 基复合钎料,利用机械作用改善了界面结合。然而,上述研究主要面向石墨烯组装膜或常规石墨材料。柔性石墨膜因其独特的层状结构、高柔韧性,以及在柔性电子器件中对低温、高可靠连接的极端要求。针对石墨烯的超声工艺难以控制钎料在柔性石墨膜的层间均匀渗透;而涉及高温或复杂预分散的复合钎料工艺,则与柔性电子器件的低温制造流程难以兼容。

因此,研究一种专为柔性石墨膜特性设计、同时满足低温制备与高导热性要求的连接新工艺,已成为推动其实际应用的关键。本文提出一种超声辅助镀覆-钎焊复合工艺。该工艺采用“先镀覆后连接”的方法,旨在通过优化的低温流程,在柔性石墨膜表面形成均匀金属化层,进而实现高导热的可靠冶金连接,从而解决了现有工艺在低温兼容性与导热性之间难以协同的难题。本研究进一步结合第一性原理计算,从原子尺度揭示 Sn/柔

性石墨膜界面的结合机制,不仅为 FGF 的连接提供了新技术路径,也深化了对金属/碳异种界面键合本质的理解。

1 实验

1.1 样品制备及表征

本文采用的钎料分别为纯 Sn 和 Sn9Zn, Sn9Zn 的化学成分为(质量分数):91%Sn 和 9%Zn。母材采用七台河宝泰隆石墨烯新材料有限公司厚度为 0.025 mm ,密度为 2.1 g/cm^3 的柔性石墨膜。试验前先将柔性石墨膜激光切割为 $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的长条状试样。纯 Sn 及 Sn9Zn 钎料依次经 #240、#600、#800、#1000 及 #1500 目砂纸打磨去除表面氧化膜,随后置于 JP-100 型超声波清洗机中,以无水乙醇为介质清洗 10 min ,干燥后备用。超声辅助焊接设备采用的是杭州超音速机电科技有限公司 JY-H28D 超声波发生器,超声波频率为 20 kHz 。

图 1(a)所示为实验所用柔性石墨膜的柔性展示。图 1(b)为超声辅助镀覆钎料平台,其中,基板原材料为 TC4 钛合金板块($40\text{ mm}\times 80\text{ mm}\times 15\text{ mm}$),以板块的 $1/2$ 中心处使用铣刀铣出一条宽 32 mm ,深 14 mm 的沟槽作为熔槽,在另外一侧切掉(去除钛块尺寸),并在其中心铣出一个直径 20 mm 深 1 mm 的凹槽(此凹槽用来放置超声振杆)。加热装置为电阻加热平台,熔池内液态钎料的温度分别为 280 、 300 、 $320\text{ }^\circ\text{C}$,超声功率通过 CYS-H28D 超声波焊接振动系统进行调整,分别为 480 、 640 、 800 W ,超声作用时间分别为 25 、 35 、 45 s 。图 1(c)为超声辅助钎焊平台,超声作用时间分别为 3 s 和 5 s 。焊接后采用 Sigma 360 扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)对钎焊接头截面组织进行表征,并通过能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)对样品截面进行线扫描分析,采用 Zeiss AXIO Lab.A1 的金相显微镜对连接接头截面焊缝进行观察与分析。

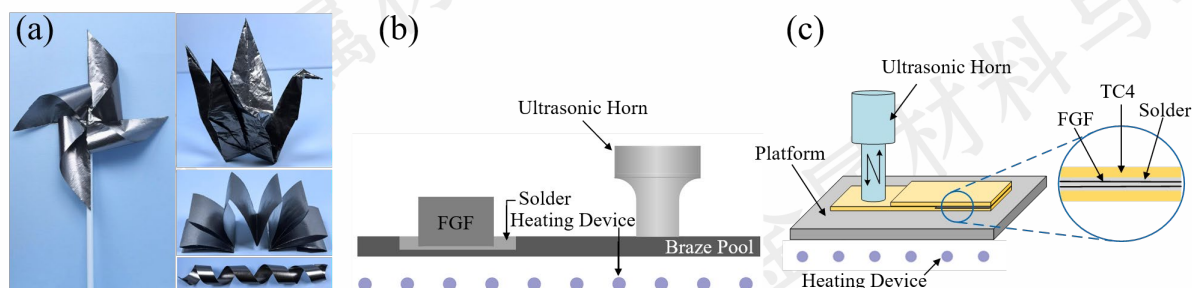


图 1 柔性石墨膜超声辅助镀覆-钎焊平台示意图 (a) 柔性石墨膜 (b) 超声辅助镀覆系统 (c) 超声辅助钎焊系统

Fig.1 Schematic of the ultrasonic-assisted plating-brazing platform for flexible graphite film: (a) flexible graphite film, (b) ultrasonic-assisted plating system and (c) ultrasonic-assisted brazing system

1.2 性能测试方法

采用 RM3545 电阻计直接测试接头电阻的方法进行分析导电性能。图 2(a)为超声辅助焊接接头导电性能测

试设计的电路，电压为 3 V；图 2(b)所示接入电路中不同焊接接头和柔性石墨膜的样品；图 2(c)为超声辅助钎

焊不同弯曲程度的柔性石墨膜接头。

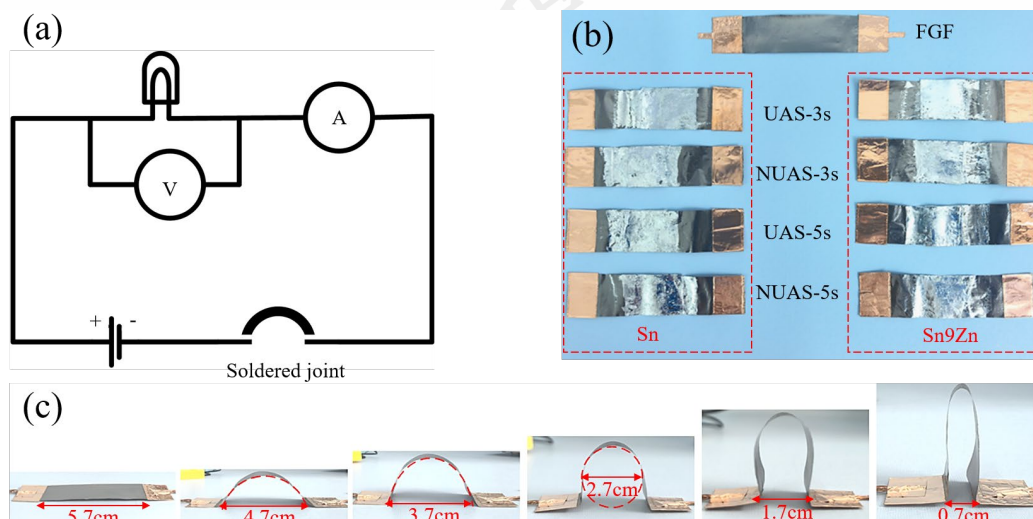


图 2 钎焊接头的导电性能测试：(a) 电路设计；(b) 超声钎焊接头；(c) 不同弯曲程度下的接头

Fig.2 Electrical conductivity measurement of soldered joints: (a) circuit design; (b) ultrasonic soldered joint; (c) joints under different bending degrees

散热性能采用 LFA467 激光导热仪对接头的导热系数和热扩散系数进行分析。结合 H21PROS 红外热成像仪记录不同焊接接头表面温度，通过温度数据间接分析接头的散热性能，图 3(a)所示为陶瓷加热片搭建的可控测试升温过程平台。模拟电子设备的实际工作温度，模拟最高温度为 200 °C。图 3(b)为柔性石墨膜焊接接头置于室温条件下降温过程平台。

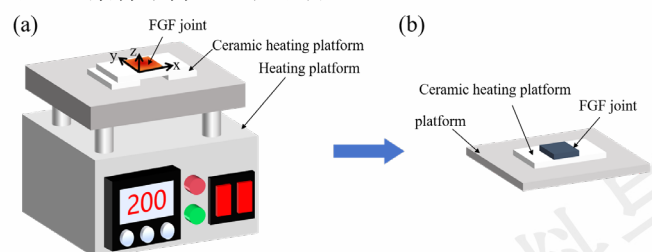


图 3 钎焊接头的导热性能测试：(a) 升温过程；(b) 降温过程

Fig.3 Thermal conductivity measurement of the soldered joint: (a) heating process; (b) cooling process

2 理论计算

本文基于 Materials Studio2020 软件中的 Cambridge Serial Total Energy Package(CASTEP)模块^[31]，采用密度泛函理论(Density Functional theory, DFT)进行第一性原理计算^[32]，其中，交换关联泛函选用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[33]。设置自洽能量收敛值设置为 5.0×10^{-7} eV/atom，原子力在 0.3 eV/nm 以下，应力偏差小于 0.05 GPa，公差偏移小于 1×10^{-4} nm^[34]。为确保体系能量和结构收敛，分别对理想石墨烯和 β -Sn

进行收敛性测试，计算结果为截断能(E_{cut})分别取为 520 eV 和 370 eV，布里渊区 k 点取样采用 Monkhorst-Pack 网格^[35]分别取为 $11 \times 11 \times 4$ 和 $5 \times 5 \times 15$ 。

如图 4 所示为 β -Sn 和石墨的晶体结构，其中 β -Sn 的单晶体结构晶格常数为 $a=b=0.5832$ nm, $c=0.3182$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，空间群为 $I4_1/amd$ 的四方晶系。石墨单胞晶体结构晶格常数为 $a=b=0.2460$ nm, $c=0.6800$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ ，空间群为 $P6_3/mmc$ 。为确保实验结果的准确性，对 β -Sn 和石墨烯分别进行了结构优化，优化后的 β -Sn 晶格常数为 $a=b=0.6001$ nm, $c=0.3158$ nm，石墨烯晶格常数为 $a=b=0.2466$ nm，与标准模型值相近，误差均在 1% 以下，且与其他研究结果对比，本研究石墨烯的计算值 $a=0.2466$ nm，发现与 FAN^[36] $a=0.246$ nm 和燕邵九^[37] $a=0.247$ nm 相比，差异均不超过 0.001 nm； β -Sn 晶格参数 $a=0.6001$ nm 与韦洪超^[38] 计算的 $a=b=0.595$ nm, $c=0.317$ nm 相比，误差小于 1%。上述结果表明，本文使用的参数能够保证足够的精度，从而验证了计算的可靠性。

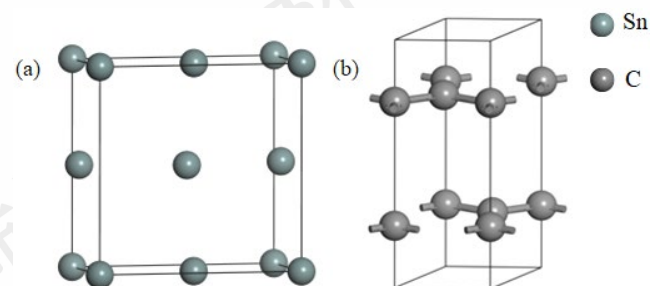


图 4 晶体结构示意图 (a) β -Sn; (b) C

Fig.4 Schematic of crystal structures: (a) β -Sn; (b) C

界面的稳定性与其表面能密切相关，表面能越低，界面结构通常越稳定。而表面能与晶面指数相关，晶面指数较低的表面原子排列越紧密，表面能也因此越低^[39]。为确定最稳定的界面构型，首先计算了 β -Sn 多个低指数晶面的表面能。表 1 所示为 β -Sn 不同晶面的表面能。可以看出 β -Sn(2 0 0)晶面表面能最低为 0.316 J/m²，因此被选作后续界面模型的构建面。

表 1 β -Sn 不同晶面的表面能Table 1 Surface energies of β -Sn with different crystal planes

Surface	(001)	(010)	(011)	(110)	(211)	(200)
γ_{surf} (J/m ²)	0.548	0.328	0.651	0.436	0.583	0.316

注： γ_{surf} 为表面能

进一步对表面能最低的(2 0 0)晶面进行原子层数收敛性测试。表 2 所示为 β -Sn(2 0 0)晶面不同原子层数的表面能，当原子层数从 3 层增至 5 层时，表面能变化显著(0.019 J/m²)；而当层数继续增加时，相邻层数间的表面能变化差值逐渐减小并趋于稳定。鉴于 5 层原子模型已能很好地反映体相性质且计算效率较高，故后续界面计算均采用此构型。对于石墨结构，已有充分研究证实其(0 0 2)晶面具有最低的表面能和最佳的稳定性^[40]，因此选用石墨(0 0 2)面作为柔性石墨膜的接触面。

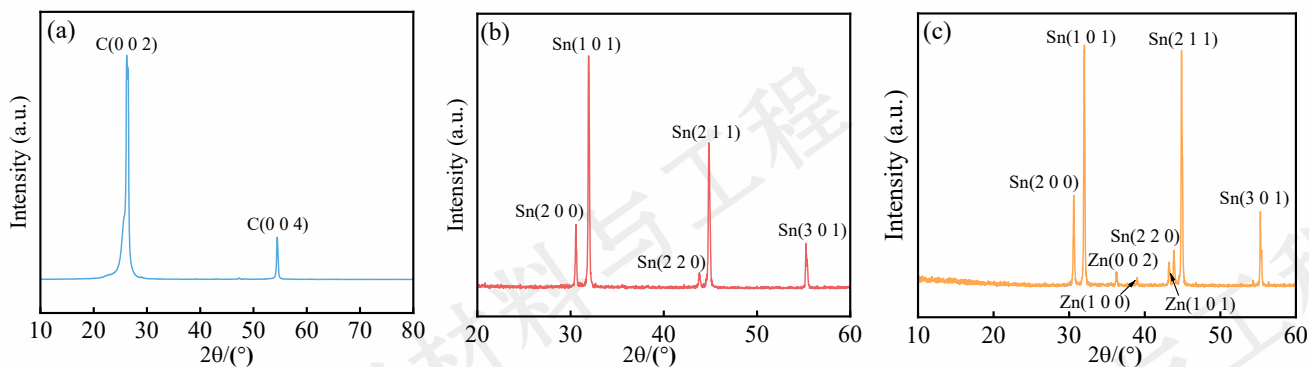
表 2 β -Sn(200)不同原子层数的表面能Table 2 Layer-dependent surface energies of the β -Sn(200) surface

图 5 三种材料的 XRD 图谱: (a)柔性石墨膜, (b)Sn 钎料, (c)Sn9Zn 钎料

Fig.5 XRD patterns of the three materials: (a) FGF, (b) Sn solder, (c) Sn9Zn solder

图 6 所示为 β -Sn/柔性石墨膜界面模型。在完成界面建模后，为保障后续几何优化与电子结构计算的准确性，对平面波 E_{cut} 和第一布里渊区 k 点网格取样进行了严格的收敛性测试。确定最终计算参数分别设置为 400 eV 和 $5 \times 9 \times 1$ 。通过对 β -Sn(2 0 0)晶面与柔性石墨膜(0 0 2)晶面

Number of layer	Surface energy/(J/m ²)	Surface energy difference/(J/m ²)
3	0.335	—
5	0.316	0.0186
7	0.247	0.0424
9	0.242	0.0316
11	0.216	0.0267
13	0.184	0.0315
15	0.161	0.0229

为使计算结果可靠，对柔性石墨膜和钎料进行 X 射线衍射(XRD)测试，图 5(a)为柔性石墨膜的 XRD 图谱，通过 MDI JADE6 软件分析，在 27°附近的峰最强且尖锐，为石墨的(0 0 2)峰，通过布拉格方程计算，可得到柔性石墨膜的层间距约为 0.34 nm。此外，图谱显示的(0 0 4)峰进一步证实柔性石墨膜已经高度石墨化^[12]。图 5(b)为纯 Sn 钎料 XRD 图谱，位于约 30.6°、32.0°、44.0°等特征峰与标准 β -Sn (PDF#00-004-0673) 一致，判断物相为结晶完整的纯 Sn 相^[41]，且位于 30.6°附近的强衍射峰对应于 β -Sn 的(2 0 0)晶面，峰形尖锐且无偏移，表明钎料中 β -Sn 相结晶完整、晶粒尺寸较大。图 5(c)为 Sn9Zn 钎料 XRD 图谱，主要衍射峰与 β -Sn 标准卡片相符，并在约 36.3°、38.9°、43.2°等处出现 Zn 的特征峰，表明合金由 Sn 基固溶体与 Zn 相组成。通过 XRD 图谱分析，计算结果与其相符，因此，本文计算采用 β -Sn(2 0 0)面与柔性石墨膜(0 0 2)面建立界面模型计算是可靠的。

所形成的界面进行原子尺度分析，位置结构主要源于 Sn 原子与石墨烯六元环中 C 原子的相对位置关系，有顶位(Top)、桥位(Bridge)和空心位(Hollow)等配位，对 6 种不同的位置结构命名为位置 1~6。

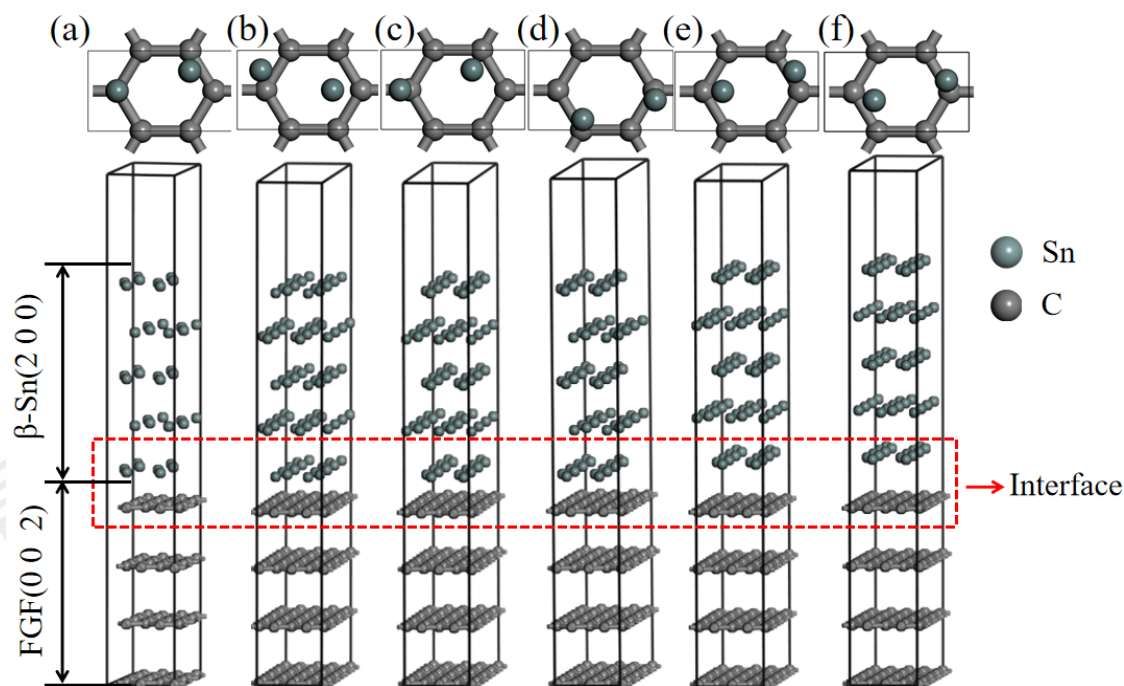


图 6 β -Sn/FGF 界面模型：(a)位置 1；(b)位置 2；(c)位置 3；(d)位置 4；(e)位置 5；(f)位置 6

Fig.6 Interface model of β -Sn/FGF: (a)position 1; (b)position 2; (c)position 3; (d)Position 4; (e)position 5; (f)position 6

3 结果与讨论

3.1 超声辅助镀覆工艺优化与界面微观结构

图 7 所示为不同超声时间下柔性石墨膜表面镀纯 Sn 和 Sn9Zn 截面组织形貌。图 7(a)、(e)和(i)分别为纯 Sn 在超声时间 25 s、35 s 和 45 s 的镀覆结果，图 7(b)、(f)和(j)为对应的局部放大图。

从图中可见，当超声时间为 25 s 时，纯 Sn 虽与柔性石墨膜整体结合，但在局部放大图 7(b)中可见柔性石墨膜层间出现明显裂纹，且柔性石墨膜与纯 Sn 的上界面处存在缝隙，表明此时界面结合不佳，纯 Sn 未能牢固镀覆于柔性石墨膜表面。该现象可能因超声时间较短，导致远离端部的柔性石墨膜与纯 Sn 结合较差所致。超声时间增至 35 s 时，如图 7(f)所示，纯 Sn 与柔性石墨膜的上下界面呈现波动，柔性石墨膜层间裂纹增多，上界面处仍有缝隙，不过下界面未观察到明显缝隙或孔洞。当超声时间进一步延长至 45 s 时，纯 Sn 与柔性石墨膜的上下界面结合紧密且连续，柔性石墨膜层间无裂纹，且界面处可见锯齿状结构，说明在超声波作用下纯 Sn 有渗入柔性石墨膜层间、形成互锁结构的趋势。

在保持超声温度 280 °C 与功率 640 W 不变的条件下，对 Sn9Zn 进行镀覆实验。图 7(c)、(g)、(k)分别为 Sn9Zn 在超声时间 25 s、35 s 和 45 s 下的形貌，图 7(d)、

(h)、(l)为对应局部放大图。超声时间 25 s 时，Sn9Zn 与柔性石墨膜结合均匀，柔性石墨膜层间虽有裂纹，但上下形成致密界面，未观察到裂纹、孔洞等缺陷。超声时间 35 s 时，Sn9Zn 与柔性石墨膜上下界面结合紧密，无明显缝隙与孔洞，且柔性石墨膜表面 Sn9Zn 分布均匀平整、厚度较薄。超声时间增至 45 s 时，界面处出现明显缝隙。

研究发现，超声时间作为关键工艺参数，对界面结合质量具有显著影响^[42]。当超声时间过短时，空化与声流作用不充分，钎料无法完全润湿并渗入柔性石墨膜层间，导致界面存在未结合区与缝隙；而超声时间过长时，在较高功率的协同作用下，持续的空化效应会产生累积性损伤。其内在机理在于：空化气泡溃灭时释放的强烈冲击波和微射流，会对柔性石墨膜层间施加局部剪切应力；同时溃灭瞬间的局部高温可能引起热应力集中。这两种效应的持续叠加，易使层间结合力较弱的区域产生微裂纹并逐步扩展，最终导致层间结构损伤。因此，优化的超声时间能够在有效破除氧化膜、促进钎料铺展与界面机械互锁的同时，避免对柔性石墨膜本体结构造成不可逆损害。

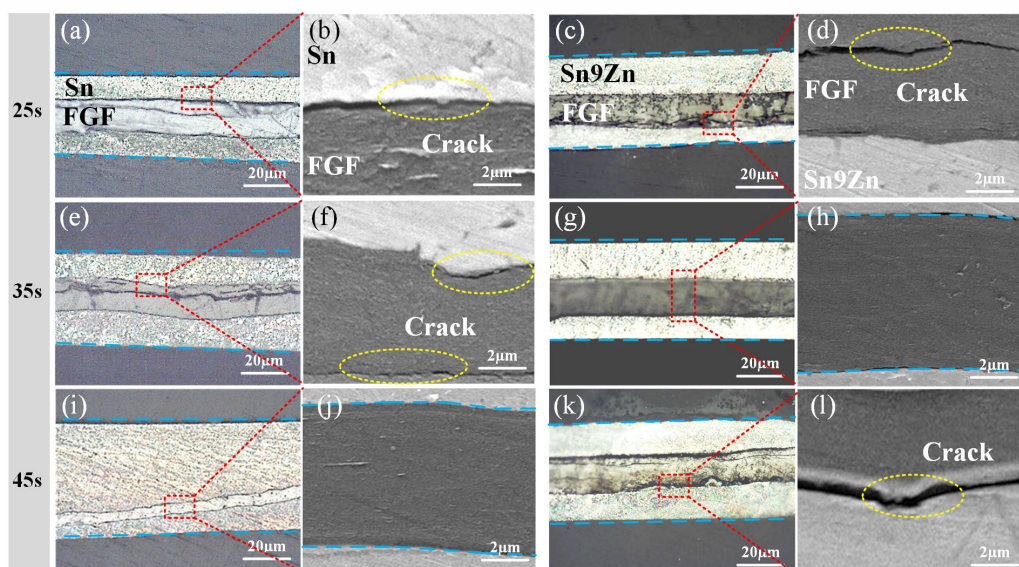


图 7 不同超声镀覆时间下柔性石墨膜表面镀纯 Sn 和 Sn9Zn 的截面组织形貌: (a, e, i) 纯 Sn, 25, 35, 45 s; (c, g, k) Sn9Zn, 25, 35, 45 s; (b, f, j) 及 (d, h, l) 分别为其对应的局部放大图

Fig.7 Cross-sectional microstructure of pure Sn and Sn9Zn coatings on FGF surface at different ultrasonic plating times: (a, e, i) pure Sn at 25, 35, and 45 s; (c, g, k) Sn9Zn at 25, 35, and 45 s. (b, f, j) and (d, h, l) are the corresponding locally magnified views, respectively

图 8 所示为不同温度下柔性石墨膜表面镀覆纯 Sn 与 Sn9Zn 的截面组织形貌。在确定纯 Sn 超声时间为 45 s 的条件下, 图 8(a)、(e)和(i)分别对应纯 Sn 在 280 °C、300 °C及 320 °C下的镀覆形貌, 图 8(b)、(f)和(j)为相应局部放大图。

从图中可以看出, 当温度为 280 °C时, 纯 Sn 与柔性石墨膜界面较均匀, 但在图 8(b)的局部放大图中可见柔性石墨膜层间存在明显裂纹。温度升高至 300 °C时, 柔性石墨膜表面起伏增大, 局部呈现“撕裂”形貌; 从图 8(f)可见, 柔性石墨膜层间裂纹增多, 且纯 Sn 与柔性石墨膜之间出现缝隙。温度继续升至 320 °C时, 纯 Sn 与柔性石墨膜上下界面无缝隙, 柔性石墨膜层间未见裂纹, 界面结合平整, 且柔性石墨膜表面纯 Sn 分布均匀。

基于 Sn9Zn 超声时间 35 s 的条件, 图 8(c)、(g)、(k)分别为 Sn9Zn 在 280 °C、300 °C及 320 °C下的截面形貌, 图 8(d)、(h)、(l)为对应局部放大图。在 280 °C下 Sn9Zn 与柔性石墨膜结合均匀平整, 柔性石墨膜与钎料界面处呈锯齿状结合, 且柔性石墨膜层间无裂纹。温度升至 300 °C时, 柔性石墨膜层间出现微裂纹, 从图 8(h)可见界面处存在明显缝隙。当温度提高至 320 °C时, 柔性石墨膜层间裂纹显著增多、尺寸增大, 图 8(l)显示界面局部结合尚可, 但部分区域存在缝隙。温度是影响钎料流动性与界面反应的关键因素。温度较低时, 钎料流动性不足, 界面结合不充分; 适当升高温度可显著改善润湿性, 促进界面紧密接触; 但温度过高可能导致钎料过度铺展、柔性石墨膜热损伤或界面反应过度, 而引入缺陷。

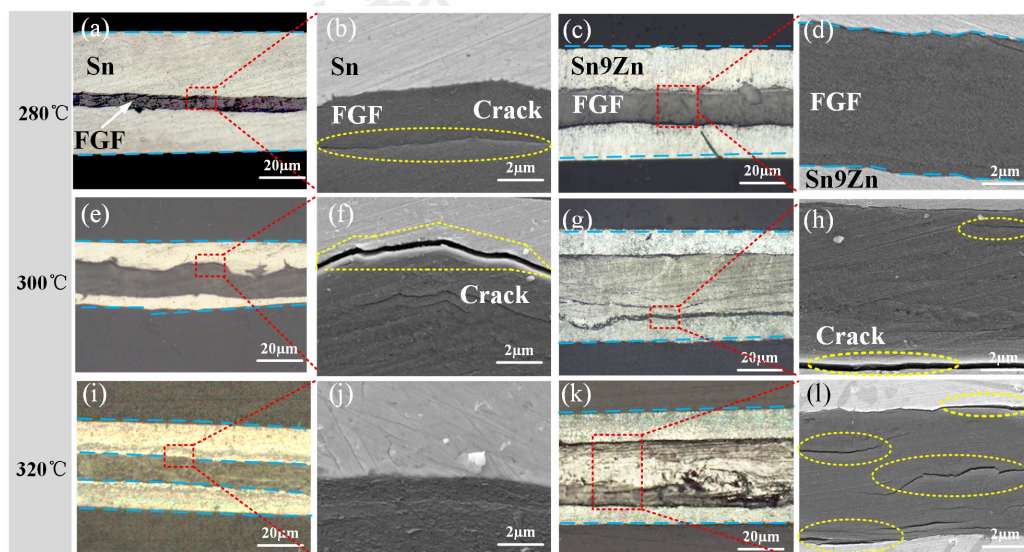


图 8 不同温度下柔性石墨膜表面镀纯 Sn 和 Sn9Zn 的截面组织形貌: (a, e, i) 纯 Sn, 280, 300, 320 °C; (c, g, k) Sn9Zn, 280, 300, 320 °C; (b, f, j) 及 (d, h, l) 分别为其对应的局部放大图

Fig.8 Cross-sectional microstructure of pure Sn and Sn9Zn coatings on FGF surface at different temperatures: (a, e, i) pure Sn at 280, 300, 320 °C; (c, g, k) Sn9Zn at 280, 300, 320 °C; (b, f, j) 及 (d, h, l) are the corresponding locally magnified views, respectively

在确定纯 Sn 超声时间为 45 s、温度为 320 °C 的基础上, 保持上述参数不变, 研究超声功率对镀覆效果的影响。图 9 为不同超声功率下柔性石墨膜表面镀纯 Sn 与 Sn9Zn 的截面组织形貌。图 9(a)、(e)和(i)分别对应纯 Sn 在超声功率 480 W、640 W 和 800 W 下的形貌, 图 9(b)、(f)和(j)为相应局部放大图。

当超声功率为 480 W 时, 柔性石墨膜上下表面纯 Sn 厚度不均匀, 层间可见明显裂纹。从图 9(b)的局部放大图可见, 界面处存在缝隙。超声功率提高至 640 W 时, 柔性石墨膜表面纯 Sn 厚度均匀, 层间无裂纹, 图 9(f)显示纯 Sn 与柔性石墨膜界面结合紧密。超声功率继续增大至 800 W 时, 柔性石墨膜发生明显波动与褶皱, 图 9(j)显示其上表面被“撕裂”并浸入钎料中, 而下表面与纯 Sn 间存在明显缝隙。

针对 Sn9Zn 镀覆体系, 在时间 35 s 与温度 280 °C 优化的基础上, 研究超声功率的变化对界面结合的作用。图 9(c)、(g)、(k)分别为 Sn9Zn 在 480 W、640 W 和 800 W 下的截面形貌, 图 9(d)、(h)、(l)、(m)为对应局部放大图。

超声功率为 480 W 时, 柔性石墨膜表面镀层厚度分布不均, 图 9(d)显示界面存在缝隙。超声功率为 640 W 时, Sn9Zn 厚度均匀且柔性石墨膜层间无裂纹, 但图 9(h)表明界面局部仍有缝隙。超声功率增至 800 W 时, 虽然 Sn9Zn 厚度分布仍不均匀, 但柔性石墨膜表面平整、无褶皱, 从图 9(l)和(m)可见其上下界面均与 Sn9Zn 结合紧密。超声功率直接决定了输入界面的能量强度。功率过低, 则空化与声流效应不足, 难以有效清除氧化膜和促进钎料填充; 功率适中时, 可实现界面平整; 功率过高则可能导致强烈的机械冲击, 造成柔性石墨膜表面褶皱、撕裂或层间剥离。

综上所述, 通过对超声镀覆工艺参数进行优化, 本研究实现了柔性石墨膜与钎料间的紧密且连续结合。对于纯 Sn 钎料, 在超声时间 45 s、温度 320 °C、超声功率 640 W 的工艺条件下, 可获得无明显裂纹、缝隙等缺陷的致密界面; 而对于 Sn9Zn 钎料, 其工艺参数为超声时间 35 s、温度 280 °C、超声功率 800 W, 该条件下同样形成了结合完整、界面连续的镀覆层。

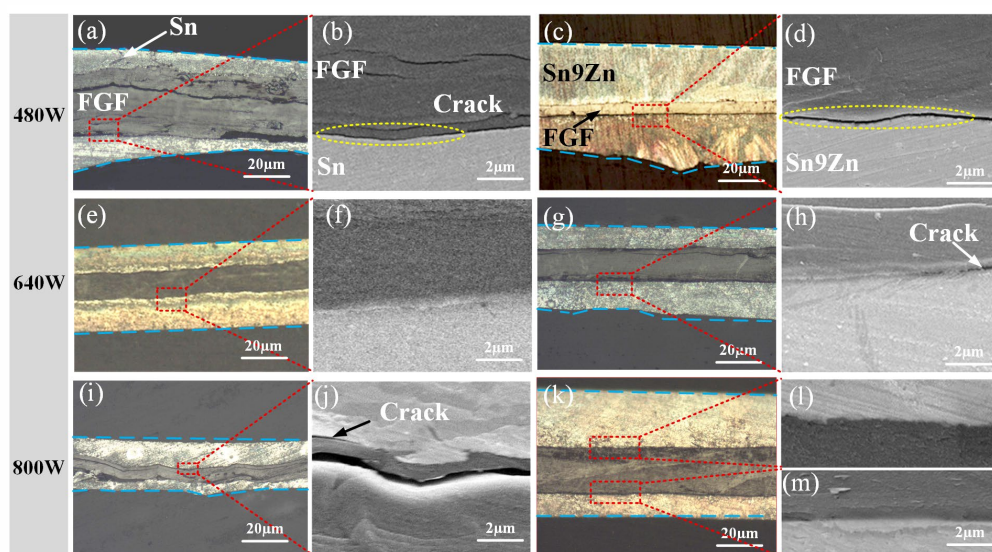


图 9 不同超声功率下柔性石墨膜表面镀纯 Sn 和 Sn9Zn 的截面组织形貌: (a, e, i) 纯 Sn, 480, 640, 800 W; (c, g, k) Sn9Zn, 480, 640, 800 W; (b, f, j) 及 (d, h, l, m) 分别为其对应的局部放大图

Fig.9 Cross-sectional microstructure of pure Sn and Sn9Zn coatings on FGF surface at different ultrasonic power: (a, e, i) pure Sn at 480, 640, 800 W; (c, g, k) Sn9Zn at 480, 640, 800 W; (b, f, j) 及 (d, h, l, m) are the corresponding locally magnified views, respectively

图 10(a)所示为在选定工艺参数 (45 s, 320 °C, 640 W) 下, 采用纯 Sn 在柔性石墨膜表面超声镀覆后获得的截面 SEM 图像。从图中可以看出, 柔性石墨膜与纯 Sn 界面平整且连续。相应的 EDS 线扫描结果 (图 10(b)) 表明, 沿界面过渡方向 (绿色箭头), C 元素信号在跨

越界面时呈逐渐降低趋势, 而 Sn 元素信号则在对应区域平缓增强, 且两者在界面附近分布连续, 无明显陡变, 这表明 C 与 Sn 在界面处存在一定的相互扩散。同时, O 元素在界面附近未出现局部富集, 说明界面致密, 未形成明显的氧化层或缝隙类缺陷。

图 10(c)所示为采用 Sn9Zn 在另一组选定参数(35 s, 280 °C, 800 W)下获得的柔性石墨膜/Sn9Zn 截面 SEM 形貌, 界面同样清晰、结合完整。对应 EDS 线扫描(图 10(d))显示, C 元素信号在界面区域同样呈平稳下降, 而 Sn 元素信号则同步平缓上升, 进一步支持了 C 与 Sn

元素之间发生相互扩散的结论。此外, Zn 元素在镀层内分布均匀, 且 O 元素在界面附近未见异常富集, 表明该条件下柔性石墨膜与 Sn9Zn 镀层之间亦形成了界面冶金结合。

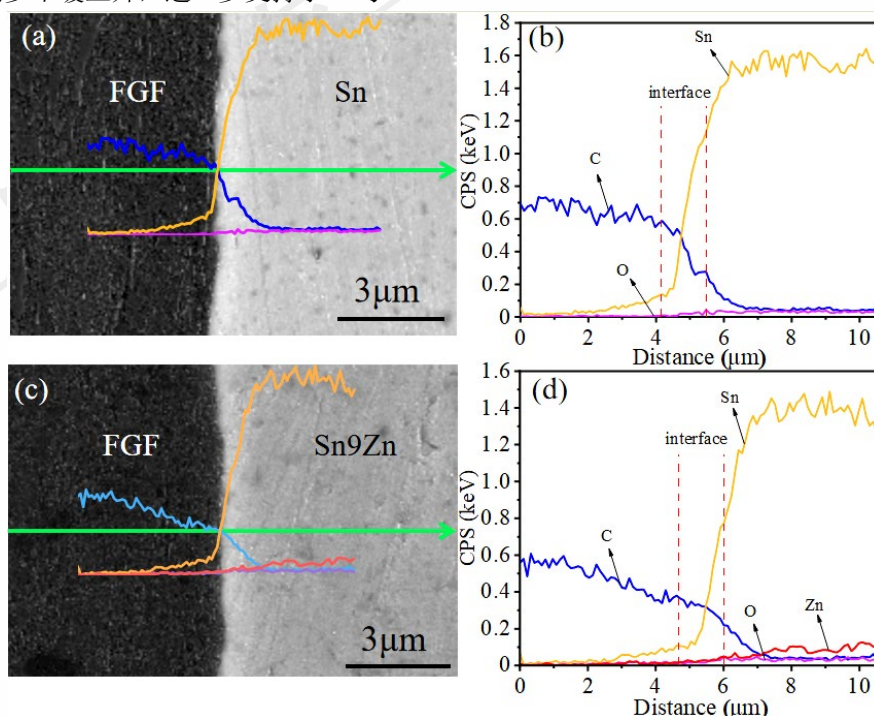


图 10 柔性石墨膜/钎料界面的微观表征: (a) 纯 Sn 截面 SEM; (b) 其 EDS 线扫描; (c) Sn9Zn 截面 SEM; (d) 其 EDS 线扫描。

Fig.10 Microcharacterization of FGF/solder interfaces under optimal parameters: (a) cross-sectional SEM and (b) EDS line scan of pure Sn; (c) cross-sectional SEM and (d) EDS line scan of Sn9Zn

图 11 所示为柔性石墨膜/Sn 界面 XPS 谱图。根据 XPS 全谱(图 11(a)), 可清晰识别出来自 C、Sn 和 O 元素特征峰。在 C 1s 谱(图 11(b))中, 结合能为 283.7 eV 处出现明显强峰, 相较于纯石墨膜中 C-C 键的特征结合能(约 284.8 eV)向低结合能方向偏移约 1.1 eV, 说明 C 原子周围电子云密度升高, 表明形成了 C-Sn 键。相应地, 在 Sn 3d 谱中, 主峰结合能位于 486.8 eV, 较

Sn 的标准结合能有所升高, 说明 Sn 原子失去电子。C 1s 结合能降低与 Sn 3d 结合能升高共同证实了界面处存在从 Sn 指向 C 的电荷转移, 说明界面键合不限于物理吸附, 已伴随一定程度的电荷共享, 形成以范德华作用为主、兼具弱共价-离子混合特征的键合状态。此外, Sn 3d 谱在 486.8 eV 处的峰形略宽, 可能包含少量 SnO 组分的贡献, 说明界面在空气中存在轻微氧化。

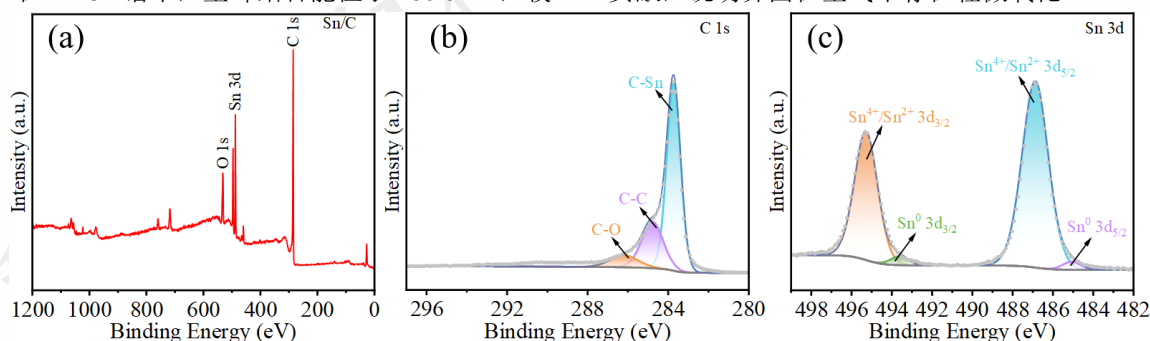


图 11 柔性石墨膜/Sn 界面 XPS 谱图: (a) 全谱; (b) C1s 谱; (c) Sn3d 谱

Fig.11 XPS spectra obtained from the FGF/Sn interface: (a) survey scan; (b) C1s spectrum; (c) Sn3d spectrum

图 12 为柔性石墨膜/Sn9Zn 界面的 XPS 谱图。全谱(图 12(a))表明界面区域主要由 C、Sn、Zn 及微量 O 元素组成。C 1s 谱(图 12(b))在 283.8 eV 处出现明显

强峰, 其结合能较柔性石墨膜中 C-C 键(约 284.8 eV)向低能方向偏移, 表明 C 原子从 Sn 或 Zn 中获得电子, 形成 C-M 键(M 为 Sn 或 Zn)。在 Sn 3d 谱(图 12(c))

中,主峰位于 487.2 eV,结合能较 Sn/柔性石墨膜界面进一步升高,说明 Sn 失去更多电子,这可能与 Zn 的引入及其协同作用有关。Zn 2p 谱(图 12(d))在 1024.7 eV 附近的峰位较高,对应于 Zn-O、Zn-(OH)₂ 或 Zn-C 等

化学态。此外,Sn 3d 与 Zn 2p 谱均呈现峰形展宽或伴峰结构,表明界面处存在金属态、氧化物、碳化物及非晶/过渡层等多种化学态的共存。

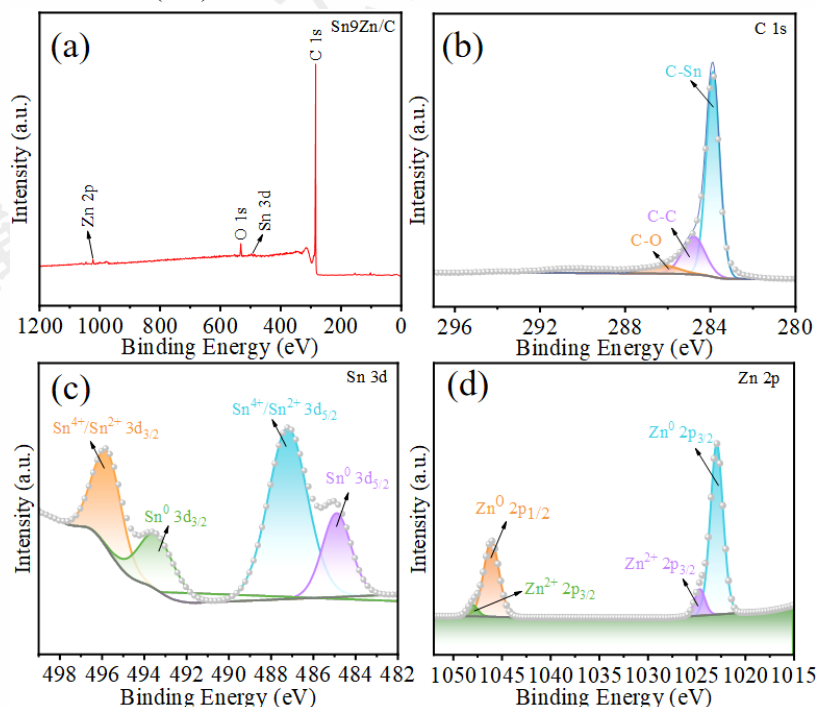


图 12 柔性石墨膜/Sn9Zn 界面 XPS 谱图: (a) 全谱; (b) C1s 谱; (c) Sn3d 谱; (d) Zn2p 谱

Fig.12 XPS spectra obtained from the FGF/Sn9Zn interface: (a) survey scan; (b) C1s spectrum; (c) Sn3d spectrum; (d) Zn2p spectrum

3.2 界面黏附功

界面黏附强度可以通过分离功(W_{sep})来评估, W_{sep} 测量是以无限分离的方式,将界面刚性地分成两个自由表面时所需的界面键能,而为了得到更为稳定的界面模型,需确定合适的界面预设间距,本文通过 Universal binding energy relation(UBER)方法确定界面预设间距,可减少计算量及保证结构优化后模型的准确性^[32]。首先,对 6 种不同原子位置构型分别设置从 0.30~0.55 nm 的多组界面间距,计算各间距对应的分离功(W_{sep}),通常,界面分离功越大代表界面结合越强^[34]。本研究采用分离功计算公式为:

$$W_{sep} = \frac{E_A^{sur} + E_B^{sur} - E_{A/B}}{S} \quad (1)$$

式中: E_A^{sur} 为构成界面体系 A 表面的总能量; E_B^{sur} 为构成界面体系 B 表面的总能量; $E_{A/B}$ 为 A、B 表面构成的界面体系总能量; S 为界面体系面积。

图 13 所示为根据计算结果绘制的 UBER 特征曲线,由图可见,6 种位置结构曲线均表现出先上升后下降,最终趋于收敛的共同趋势,且每种情况下都存在一个明显的峰值,其对应的间距即为该界面模型的最佳间距,即不同位置所对应的最佳界面间距集中在 0.406~0.416

nm 范围内,对应分离功数值介于 0.180~0.187 J/m² 之间。其中,位置 6 在未弛豫状态下的界面分离功相较于其他位置界面分离功大,这表明位置 6 界面更为稳定。

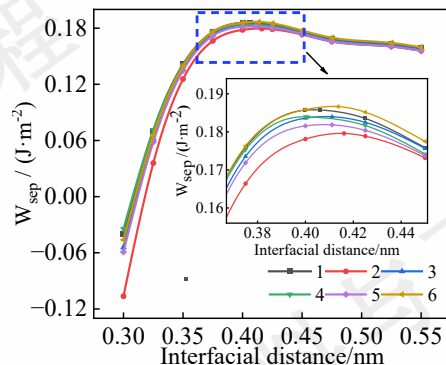


图 13 β -Sn/柔性石墨膜界面 UBER 曲线

Fig.13 UBER curve of β -Sn/FGF interface

因此,在柔性石墨膜/Sn 界面接头受到外力时,位置 6 界面处的载荷传递效率更高,不易发生界面脱黏或断裂,从而提升材料的抗拉强度,且其界面在受到冲击或裂纹扩展时,能够更好地分散应力,延缓裂纹的扩展,进而提高韧性。此外,较低分离功意味着界面处的电子传输受到阻碍,从而影响其导电和导热性能。

3.3 界面键合特性的电子结构

界面的结合强度和稳定性受界面电子结构的显著影响,根据上述分离功计算结果可知,位置 6 体系界面结

构更稳定。因此为了明确其界面性质,对这6种界面结合的电子结构进行分析对比,并计算界面原子的电荷密度、差分电荷密度、分态密度(PDOS)和 Mulliken 布居。从微观电子层次对比分析各个界面键合性质。

其中,电荷密度图反映了电荷的聚集程度,界面处的电荷密度越高,各原子之间的相互作用越强^[34]。图14所示为6种位置关系界面的电荷密度及差分电荷密度图。通过分析图14(a)-(f)电荷密度图发现,6种位置关系

中界面处 Sn 原子与 C 原子都显示出了电子云的重叠,表现出共价键的特点,其中图14(f)位置6的电子云重叠相较于其他位置关系电子云重叠更为显著;而从差分电荷密度图可以看出,界面处的部分 Sn 原子失去了电子,石墨层部分 C 原子得到了电子,两者之间发生了电荷转移,从图14(l)位置6差分电荷密度图可以明显的看出, Sn 原子与 C 原子之间的电子云存在着一定的方向性,且方向性强于其他位置关系,这是离子键特性。

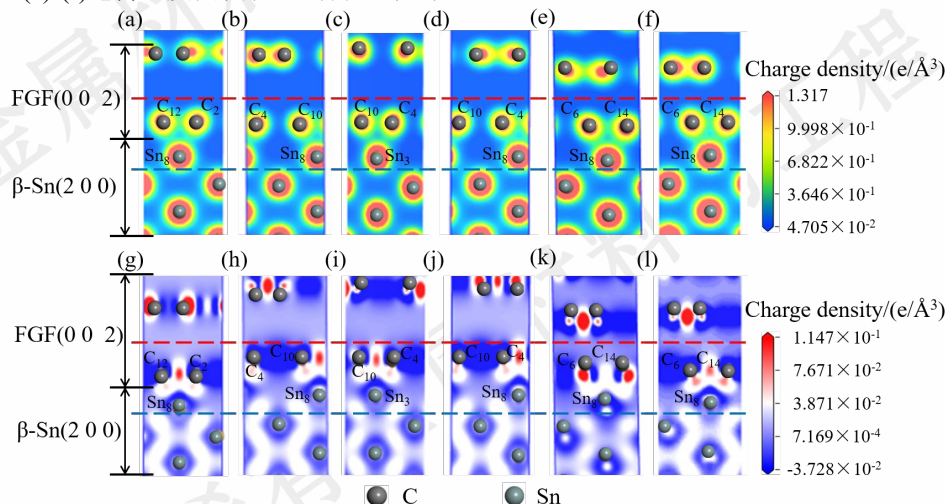


图14 β -Sn/柔性石墨膜界面的电荷密度图及差分电荷密度图: (a)-(f)位置1-6的电荷密度图, (g)-(l)位置1-6的差分电荷密度图

Fig.14 Charge density maps and differential charge density maps of β -Sn/FGF interface: (a)-(f) Charge density diagrams for positions 1-6; (g)-(l)

Differential charge density diagrams for positions 1-6

综合电荷密度与差分电荷密度分析表明, β -Sn/柔性石墨膜界面中位置6的化学键合特征相较于其他位点更为显著。Zhang 等^[28]对 Cu/Sn58Bi-泡沫钴/Cu 超声辅助钎焊接头开展的第一性原理研究发现, 超声诱导的界面冶金结合主要通过金属间化合物实现, 其界面黏附功计算证实 Cu-Sn 间为强化学键合。与之相比, 本研究中的 Sn/柔性石墨膜界面则以范德华作用为主导(分离功为分离功 0.187 J/m^2 , 图13), 远低于典型金属-金属键合强度, 这源于碳材料 sp^2 杂化结构与其层间弱范德华力的本征特性: 石墨层内为强共价键, 而层间及与金属之间则以物理吸附为主、弱化学键合为辅。因此, 下文将以位置6的界面结构为代表, 通过 Mulliken 轨道布居、键布居及电子态密度分析, 进一步揭示 β -Sn/柔性石墨膜界面的结合机制。

表3所示为位置6界面原子的 Mulliken 轨道布居数据。由于位置6界面体系中, 界面处有很多 C 原子与 Sn 原子形成化学键, 这里将只对截面所展示的成键原子进行分析。由表中数据可知, 界面处成键的 Sn₈ 原子失去了 0.49 e, 柔性石墨膜层成键的 C₆ 原子得到了 0.23 e, C₁₄ 得到了 0.23 e。这表明界面处的 Sn 原子与 C 原子形成了离子键。结合图14(f)和(l)电荷密度图及差分电荷密度图, 可以推断出 β -Sn 层 Sn 原子与柔性石墨膜层的 C

原子之间形成的是共价键与离子键的混合键形式。

表3 β -Sn/柔性石墨膜界面原子 Mulliken 轨道布居

Table 3 Mulliken orbital occupancy of atoms at the β -Sn/FGF interface

Atom	s	p	d	Total	Change/e
C ₆	1.32	2.90	-	4.22	-0.23
C ₁₄	1.32	2.91	-	4.23	-0.23
Sn ₈	1.36	2.16	10.00	13.52	0.49

表4所示为位置6界面原子 Mulliken 键布居数据。

由表可知, C₆-Sn₈ 键的键布居为 0.05, 键长为 $2.4177 \text{ \AA}$, C₁₄-Sn₈ 键的键布居也为 0.05, 键长为 $2.4207 \text{ \AA}$, 表明这两个键的离子性都强于共价性。极低的布居数表明 Sn 原子与 C 原子间轨道重叠程度很弱, 未形成强相互作用, 其成键机制主要以范德华力为主, 体现出显著的离子性与物理吸附特征。进一步证实 β -Sn/石墨烯界面是由物理吸附主导, 并伴随少量电荷迁移所形成的弱化学键合共同构成的界面体系。

表4 β -Sn/柔性石墨膜界面原子 Mulliken 键布居

Table 4 Mulliken bond population at the β -Sn/FGF interface

Bond	Population	Length/ $\text{\AA}$
C ₆ -Sn ₈	0.05	2.4177
C ₁₄ -Sn ₈	0.05	2.4207

为了进一步了解界面处原子的成键性质, 下面对位

置 6 界面处原子进行分波电子态密度(Projected Density of States, PDOS)的计算和分析,从而了解每个原子的轨道电子性质以及对界面成键的贡献。图 15 所示为位置 6 界面处 C_6-Sn_8 和 $C_{14}-Sn_8$ 原子的 PDOS 图。从图中可以看出, C_6 原子和 Sn_8 原子的 s、p 轨道的态密度曲线都穿过了费米能级,这说明 C_6 原子和 Sn_8 原子都表现出一定的金属性。在 -11.03~-5.41 eV 的能量区间内, C_6 的 2p 轨道和 Sn_8 的 4s、4p 轨道的态密度曲线出现了能量交叠,并且在 -6.01 eV 处产生杂化峰,说明 C_6 的 2p 轨道和 Sn_8 的 4s 轨道发生轨道杂化,形成 C-Sn 共价键;同样地, C_{14} 原子和 Sn_8 原子的 s、p 轨道态密度曲线都穿过了费米能级,说明 C_{14} 原子和 Sn_8 原子都表现出一定的金属性。在 -11.03~-5.41 eV 的能量区间内, C_{14} 的 2p 轨道和 Sn_8 的 4p 轨道的态密度曲线也出现能量交叠,并且在 -6.01 eV 的能量处产生杂化峰,说明 C_{14} 的 2p 轨道和 Sn_8 的 4p 轨道发生轨道杂化,形成 C-Sn 共价键。

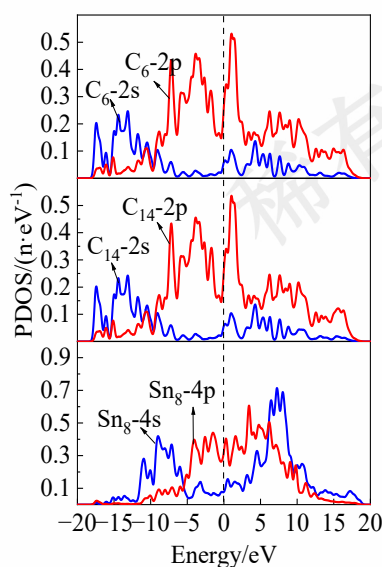


图 15 β -Sn/柔性石墨膜界面模型 PDOS 图

Fig.15 PDOS diagram of β -Sn/FGF interface model

结合前文 Mulliken 键布居分析结果(布居数<0.20),该 C-Sn 键的共价作用较弱,并未形成强化学键。因此,

β -Sn 与柔性石墨膜界面之间同时存在金属性耦合、共价杂化和离子性电荷转移,共同构成了一种以弱共价-静电混合为主的键合模式。该电子结构分析结果与电荷布居和能量计算结论一致,共同揭示了 β -Sn/柔性石墨膜界面键合本质。

同时,结合图 11 中 Sn/柔性石墨膜界面的 XPS 图谱分析,界面中 Sn 3d 轨道在 486.8 eV 处的特征峰与 C 1s 轨道在 283.7 eV 处的低结合能峰共同证实了 Sn-C 键的形成,表明界面处发生了从 Sn 指向 C 的电子转移,这与第一性原理计算中 Sn 失去电子、C 得到电子的结果一致,说明界面以范德华作用为主,并伴随弱共价-离子混合键合。

3.4 钎焊接头微观组织

图 16 为采用纯 Sn 钎料时,在有无超声辅助下所获柔性石墨膜接头的截面组织形貌。其中,在超声辅助下钎焊 3 s 和 5 s 的接头(以下分别简称为 UAS-3s 和 UAS-5s)如图 16(a)与(c)所示;在无超声辅助下钎焊 3 s 和 5 s 的接头(以下分别简称为 NUAS-3s 和 NUAS-5s)则如图 16(b)与(d)所示。

UAS-3s 接头的焊缝整体较为平直,局部宽度略有收缩,如图 16(a)所示。焊缝与柔性石墨膜界面结合紧密且连续,部分钎料渗入柔性石墨膜层间,并在界面处形成锯齿状机械互锁结构,这表明超声引入的空化与声流效应有效促进了钎料润湿与界面结合。而柔性石墨膜层间可观察到裂纹,这可能与先经超声镀覆、再经超声辅助钎焊复合工艺过程有关。在无超声条件下(NUAS-3s, 图 16(b)),柔性石墨膜接头焊缝宽度均匀,界面结合紧密,但同样在一侧柔性石墨膜层间产生了裂纹。

当超声时间延长至 5 s (UAS-5s, 图 16(c)),大量钎料渗入柔性石墨膜层间,导致柔性石墨膜结构发生明显损伤,表明过长的超声时间会对基体产生不利影响。相比之下,无超声辅助延长钎焊时间至 5 s (NUAS-5s, 图 16(d))的接头,其界面结合仍较好,且柔性石墨膜层间未见明显裂纹,但焊缝内部出现了孔洞缺陷。

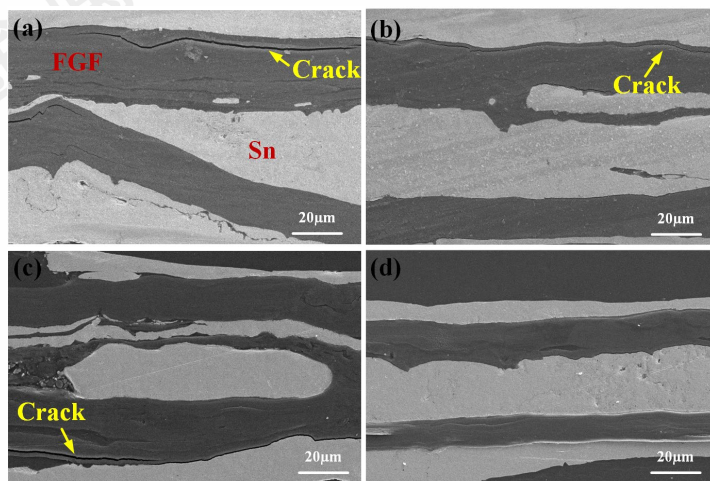


图 16 纯 Sn 钎料连接柔性石墨膜接头的截面形貌: (a) 超声辅助 3 s; (b) 无超声辅助 3 s; (c) 超声辅助 5 s; (d) 无超声辅助 5 s

Fig.16 Cross-sectional morphology of FGF joints soldered with pure Sn: (a) at 3 s with ultrasonic; (b) at 3 s without ultrasonic; (c) at 5 s with ultrasonic; (d) at 5 s without ultrasonic

图 17 所示为采用 Sn9Zn 钎料时, 在有无超声辅助下所得柔性石墨膜接头的组织形貌。其中, 经超声辅助钎焊 3 s 与 5 s 的接头(UAS-3s, UAS-5s)分别示于图 17(a)与(c), 而无超声辅助钎焊 3 s 与 5 s 的接头 (NUAS-3s, NUAS-5s) 则分别示于图 17(b)与(d)。

如图 17(a)所示, UAS-3s 接头的焊缝与柔性石墨膜界面平直、宽度均匀, 部分钎料渗入柔性石墨膜层间, 并在界面处形成锯齿状互锁结构。相比之下, 在无超声条件下连接的 NUAS-3s 接头 (图 17(b)) 焊缝中出现明

显孔洞, 这可能由于连接时间较短且缺乏超声活化作用, 导致表面氧化膜未被有效破除、钎料润湿不充分所致。

当超声时间延长至 5 s (图 17(c)), 焊缝与柔性石墨膜仍保持紧密结合, 但柔性石墨膜层间出现了微裂纹, 表明过长的超声作用可能对柔性石墨膜层状结构产生机械损伤。而在无超声条件下延长连接时间至 5 s (图 17(d)), 其形成均匀界面, 柔性石墨膜边缘局部呈现分叉结构并与焊缝形成机械互锁, 使得结合较为紧密, 且柔性石墨膜整体仍保持平整。

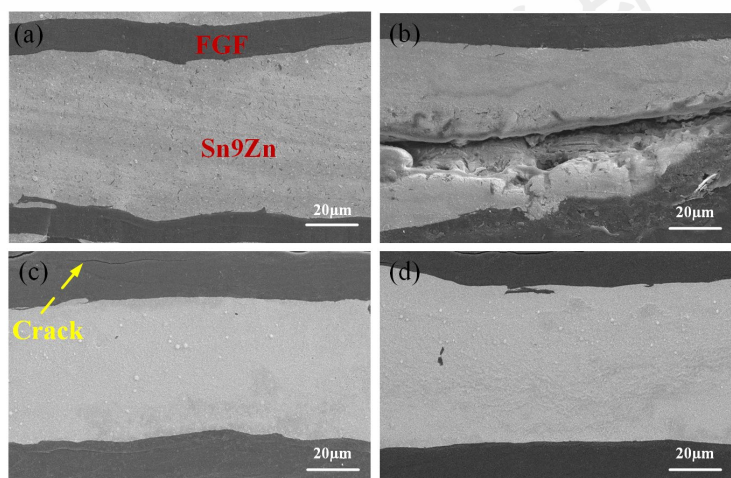


图 17 纯 Sn9Zn 钎料连接柔性石墨膜接头的截面形貌: (a) 超声辅助 3 s; (b) 无超声辅助 3 s; (c) 超声辅助 5 s; (d) 无超声辅助 5 s

Fig.17 Cross-sectional morphology of FGF joints soldered with Sn9Zn: (a) at 3 s with ultrasonic; (b) at 3 s without ultrasonic; (c) at 5 s with ultrasonic; (d) at 5 s without ultrasonic

3.5 钎焊接头导电性能

柔性石墨膜接头的导电性能是影响其在柔性电子器件中可靠应用的关键因素。本研究采用四探针法对不同工艺制备柔性石墨膜接头的电导率进行了测试与分析, 为确保数据的可信度与结果分析的严谨性, 每组工艺条件制备了 3 个独立样品, 并对每个样品进行 5 次重复测量。测量数据剔除最大值和最小值, 以准确评估材料电导率并降低随机误差影响, 确保实验结果真实可靠地反映材料性能。

图 18 对比了不同工艺条件下接头的电导率。如图 18(a)所示, 采用纯 Sn 钎料时, UAS-3s 的接头电导率最高, 达 3.49×10^6 S/m, 显著高于原始柔性石墨膜 1.80×10^6 S/m。这主要归因于纯 Sn 本身较高的电导率 9.1×10^6 S/m 以及超声辅助所促成的致密界面结合, 有效降低了界面接触电阻。然而, 当超声时间延长至 5 s 时, 电导率下

降至 1.69×10^6 S/m, 这可能与过长的超声作用导致 FGF 层间损伤、引入额外缺陷有关。

对于 Sn9Zn 钎料 (图 18(b)), NUAS-5s 的接头电导率最高, 为 2.24×10^6 S/m; UAS-3s 接头次之, 为 2.06×10^6 S/m。而 UAS-5s 接头的电导率最低, 仅为 1.16×10^6 S/m, 进一步证实了过长的超声时间对导电性能的负面影响, 可能与界面过度反应或柔性石墨膜结构完整性受损有关。

综合以上结果, 在获得致密界面结合的前提下, 采用纯 Sn 钎料的接头整体电导率优于 Sn9Zn 钎料接头, 这主要由钎料基体本身的导电性决定。然而, 超声时间需严格控制, 适度超声 (3 s) 有助于改善界面、提升导电性, 而过长超声 (5 s) 则会对柔性石墨膜结构及接头性能产生不利影响。

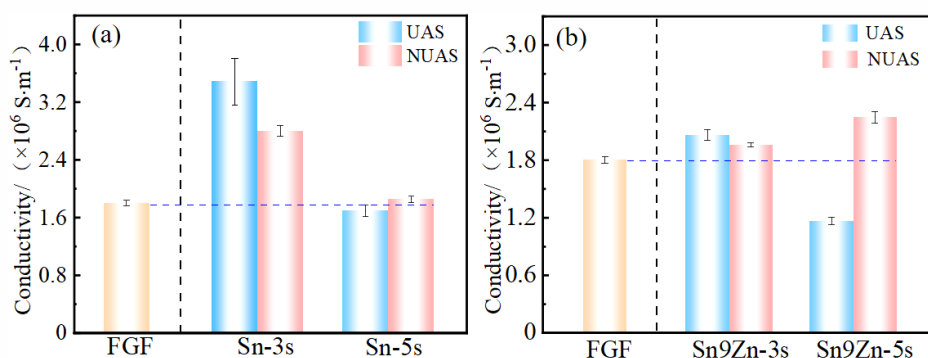


图 18 不同钎料和钎焊时间下接头电导率测试结果：(a)Sn 钎料 (b) Sn9Zn 钎料

Fig.18 Electrical conductivity of joints with different solders and soldering times: (a) Sn Solder; (b) Sn9Zn Solder

图 19 所示为采用纯 Sn 与 Sn9Zn 钎料连接的柔性石墨膜接头在不同弯曲程度下的电阻变化规律，用以评估弯曲变形对接头导电稳定性的影响。

图 19(a)为纯 Sn 钎料接头的电阻-弦长关系，包括柔性石墨膜、UAS-3s、NUAS-3s、UAS-5s、NUAS-5s 及导线 (Wire) 六种电路条件下的结果。可以看出，在目前的工艺条件中，UAS-3s 接头的电阻值最低，且在弦长减小过程中变化幅度最小、曲线最为平稳，表明其导电性能最优且对弯曲变形不敏感。该结果与静态电导率测试 (图 18 所示) 一致，主要归因于超声辅助钎焊 3 s 所形成的均匀、连续的焊缝，为载流子提供了稳定可靠的低阻通道。相比之下，NUAS-3s 与 UAS-5s 接头的电阻随弯曲变化波动显著，说明其电连接稳定性较差。

对于 Sn9Zn 钎料接头 (图 19(b))，NUAS-5s 接头的整体电阻最低，且在弯曲过程中保持相对稳定，与静态测试结果相符。而 NUAS-3s 接头的电阻最高，导电性能最差。结合截面形貌 (图 17) 分析，其性能差异与界面结合状态及钎料填充的完整性密切相关。

图 19(c)所示为接头内部电子运动示意图，从机理上阐释了超声辅助对提升导电性的作用。在超声波作用下，液态钎料可渗入柔性石墨膜层间，形成跨层导电网络，从而减小因柔性石墨膜层间接触电阻和电子散射造成的损耗，这是超声辅助接头在弯曲下仍保持低阻稳定性的重要原因。

图 19(d)所示为一个基于上述工艺制备的简易柔性可穿戴概念电路。电路两端通过超声辅助钎焊与电源及 LED 连接，可贴合于人体手腕并稳定工作，直观验证了柔性石墨膜超声辅助钎焊接头在柔性电子器件中具备实际应用的潜力。

UAS-3s 接头表现出优异的导电稳定性，这主要源于其界面在微观结构和电子结构方面的独特优势。与文献^[28]中依靠 Cu-Sn 金属间化合物提供导电通道的机制不同，本研究的导电性主要依赖于 Sn 基体自身的导电能力以及界面处形成的机械互锁所实现的物理接触。从微观形貌 (图 16(a)) 可以看出，超声辅助作用促使钎料渗入柔性石墨膜层间，形成锯齿状的机械互锁结构。这种连续的物理嵌合显著增大了有效的电荷传导接触面积，为电子提供了多条并行的低阻通路，从而奠定了低界面电阻的结构基础。

更为重要的是，第一性原理计算表明，Sn/柔性石墨膜界面以范德华力为主导，其极低的键布居数意味着界面处电子散射中心较少。这种弱键合特性在界面处形成了一个较低电子势垒，显著降低了界面接触电阻，从而保障了电子的高效隧穿和输运，维持了良好的电学连续性。

特别是在承受弯曲变形时，这种以范德华力为主的界面结合展现出其独特优势。其作用范围约 0.3~0.5 nm，具有一定空间适应性。当接头发生微小形变时，界面原子间距虽可发生轻微变化，但范德华力能够有效维持其相互作用，不易像某些强键那样因晶格失配而突然断裂。这使得界面区域电势分布保持相对连续，从而在微观尺度上有效维持了界面的电学连续性，宏观上则表现为接头电阻在弯曲测试中变化微小，稳定性卓越。

因此，UAS-3s 接头优异的导电稳定性，是宏观的机械互锁与微观的电子隧穿效应共同作用的结果。其中，第一性原理计算所揭示的范德华力主导的弱键合特性，是保证界面在高弯曲负载下仍能保持优异电学性能的关键内在原因。

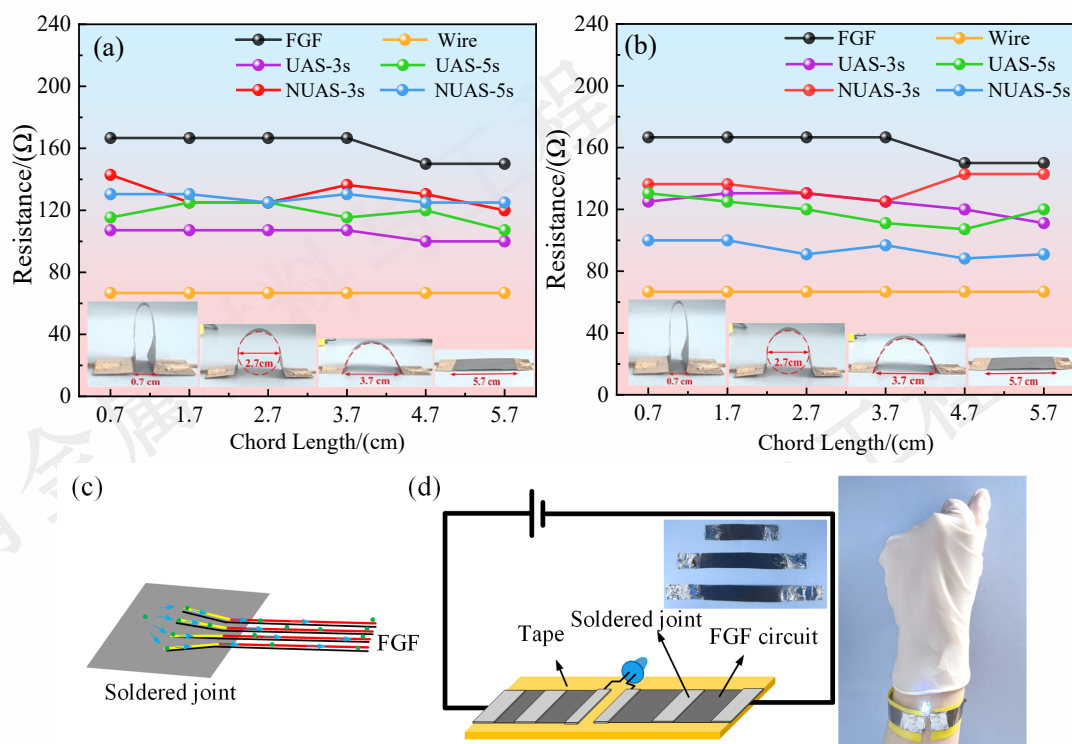


图 19 钎焊接头的导电性能表征: (a) 随弦长变化 Sn 钎料接头电阻; (b) 随弦长变化 Sn9Zn 钎料接头电阻; (c) 接头内部电子运动示意; (d) 柔性可穿戴电路模型与应用

Fig.19 Characterization of electrical conductivity for joints: (a) variation of resistance in Sn joints with chord length; (b) variation of resistance in Sn9Zn joints with chord length; (c) Electron movement in the joint; (d) Flexible wearable circuit model and application

3.6 钎焊接头热性能及散热行为

图 20 所示为采用激光导热仪对不同工艺制备的柔性石墨膜钎焊接头进行热性能测试的结果,通过接头的导热系数与热扩散系数反映其散热能力。

由图 20(a)可见, Sn9Zn 钎料接头的导热系数与热扩散系数均高于纯 Sn 接头。对于纯 Sn 体系,无超声辅助接头的导热系数高于超声辅助接头,这可能由于超声辅助过程中引入的低热导率 Sn 增加了材料本身的热阻,同时界面处可能形成附加热阻,从而降低了超声辅助接头接头的整体导热性能。此外,在纯 Sn 体系中,无论是否施加超声,连接时间为 3 s 的接头导热率均高于 5 s 的接头,说明连接时间也是影响导热性能的重要因素。

在图 20(b)的 Sn9Zn 体系中则呈现不同规律:UAS-5s

接头的导热率高于 UAS-3s, NUAS-5s 亦高于 NUAS-3s,说明适当延长连接时间有利于形成热阻更低的界面结构。在相同连接时间 (3 s) 下,超声辅助接头的导热率与热扩散系数均高于无超声接头。这主要归因于超声振动所诱发的空化效应与声流效应的协同作用:空化泡在液态钎料中周期性生长与溃灭,产生局部高温、高压及微射流冲击,可有效破除柔性石墨膜与钎料表面的氧化膜,并驱动钎料渗入石墨膜层间,形成机械互锁结构,从而增强界面结合。同时,声流效应引起的宏观流动能促进钎料在柔性石墨膜表面的强制对流与润湿铺展,均匀化熔池温度并排出界面气体与夹杂。二者共同作用,显著降低了界面热阻,提高了接头的致密性^[42]。

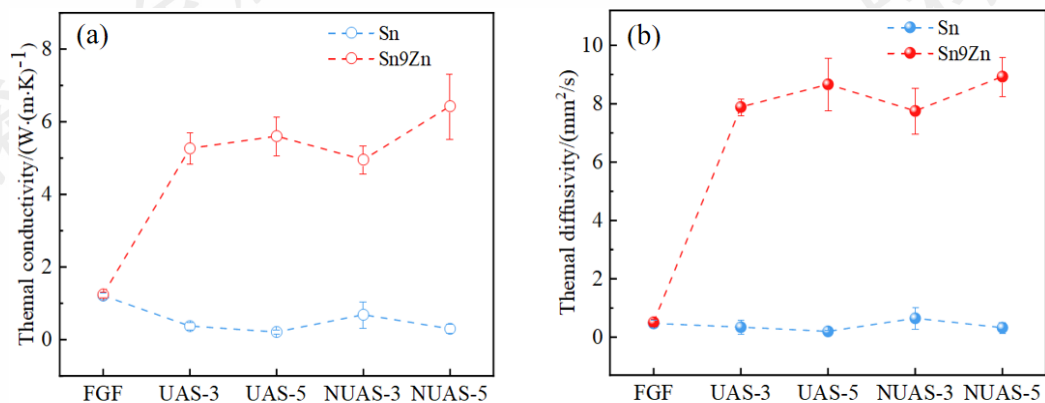


图 20 不同钎料和钎焊时间接头热性能: (a)热导率; (b) 热扩散系数

Fig.20 Thermal properties of joints under different solders and soldering times: (a) thermal Conductivity; (b) thermal Diffusivity

为直观评估接头的散热性能,本研究采用红外热成像技术对样品在加热与冷却过程中的表面温度分布进行观测与分析。将尺寸相同的四种接头及柔性石墨膜置于 200 °C 加热台上,对样品底面(xy 平面)进行加热,利用红外热成像仪记录其表面温度变化,以考察沿厚度方向(z 方向)的热传导行为。

从升温过程(图 21(a))可见,各起始温度均为室温(22.6 °C)。在相同加热时间内,柔性石墨膜的温度上升最为显著,最高温度达 97.9 °C,表明其沿厚度方向传热较快。在接头中,NUAS-3s 接头的温度上升最慢,说明其传热速率相对较低。

在降温过程中(图 21(b)),所有样品从 90.2 °C 开

始自然冷却。至 300 s 时,柔性石墨膜表面温度降至 29.5 °C。观察发现,NUAS-3s 接头在降温过程中颜色变化仍最为缓慢,表明其散热速率较高,与图 20 中该接头具有较高导热系数的结果一致。

结合图 21(c)和(d)的温度-时间曲线可知,样品在升温约 150 s 后温度即趋于稳定;在降温过程中也于相近时间内降至接近室温。这说明所制备接头与柔性石墨膜本体的散热性能相当,其温度耗散行为接近柔性石墨膜本身的导热特性。

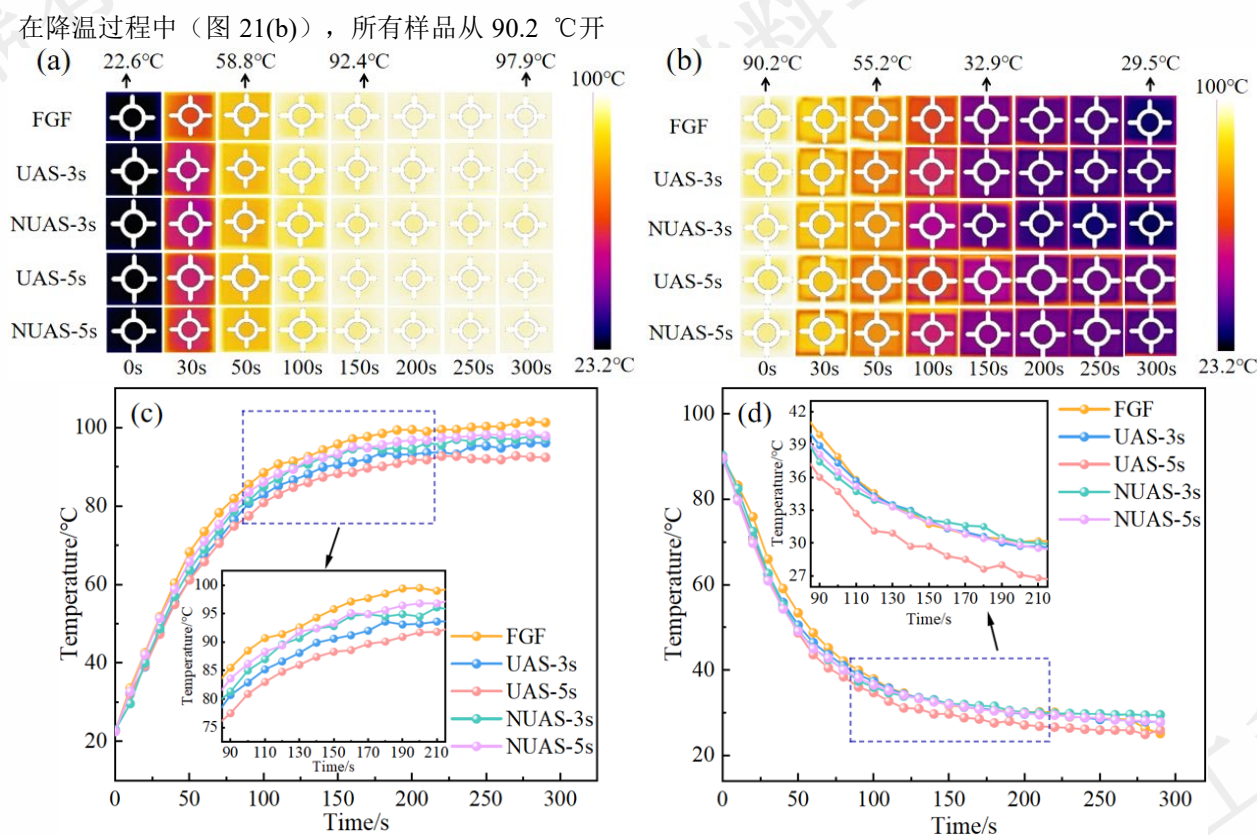


图 21 纯 Sn 钎料连接柔性石墨膜接头的导热性能测试结果: (a)升温红外热成像图; (b) 降温红外热成像图; (c)升温曲线; (d)降温曲线

Fig.21 Thermal conductivity test of the joint soldered with pure Sn: (a) infrared thermographic image during heating; (b) infrared thermographic image during cooling; (c) heating curve; (d) cooling curve.

采用相同实验方法对 Sn9Zn 钎料接头及柔性石墨膜进行红外热成像分析。各样品起始温度均为室温(22.5 °C)。从升温过程(图 22(a))可见,在相同加热时间内,柔性石墨膜温度上升最为显著,最高达 97.6 °C,表明其沿厚度方向传热较快;相比之下,NUAS-5s 接头的颜色变化最缓慢,说明其传热速率较低。

在降温过程中(图 22(b)),所有样品从 90.5 °C 开始自然冷却。至 300 s 时,柔性石墨膜表面温度降至

26.1 °C。观察发现,NUAS-5s 接头在降温过程中颜色变化仍最慢,表明其散热性能较好,该结果与图 20 中该接头具有较高导热系数的测量数据相符。

结合图 22(c)和(d)的温度-时间曲线可知,样品在升温约 150 s 后温度即趋于稳定,在降温过程中也于相近时间内降至接近室温,说明 Sn9Zn 钎料接头的散热性能与柔性石墨膜基体相当,其温度耗散行为接近柔性石墨膜本身的导热特性。

Sn9Zn 钎料接头整体显示出优于纯 Sn 接头的散热

性能,其根源在于界面区域的化学状态及其对声子传输的影响。散热主要依赖声子的输运,而界面处的原子种类、成键状态及缺陷是影响声子输运效率的关键。

XPS 分析结果为此提供了直接证据。在 Sn9Zn/柔性石墨膜界面的 XPS 图谱中(图 12(a)),Zn 2p 谱图在结合能约 1024.7 eV 处呈现展宽峰形,经分峰拟合后,可识别出对应于 Zn-C 键及 ZnO 等化学态。这表明在钎焊过程中,活性元素 Zn 与柔性石墨膜中的 C 原子发生了界面反应,可能形成了极薄的反应层,同时部分 Zn 也被表面残留氧轻微氧化。ZnC 等反应层的形成,在 Sn 与 C 之间构筑了一个化学成分梯度过渡区。纯 Sn 与 C 的声子态密度存在较大失配,导致声子在界面处散射严重。而 ZnC 等反应层的声学特性可能介于 Sn 与 C 之间,起到了声子桥接的作用,从而改善了界面两侧的声子匹

配度,降低了界面热阻。

Sharma 等^[43]的研究表明,Sn-石墨网络复合热界面材料可通过形成互穿网络结构实现低至 $1.4 \text{ K}\cdot\text{mm}^2/\text{W}$ 的热阻,且活性元素的引入能进一步改善界面润湿与热接触。Guo 等^[44]采用 Sn-Zn-Ti 活性钎料超声辅助钎焊石墨板,发现 Ti 与 C 反应生成的 TiC 界面层可显著增强界面结合并促进热传输。借鉴上述机制,本研究认为活性元素 Zn 在 Sn9Zn 接头中起到了类似作用:基于 XPS 分析推测的 Zn-C 键合及可能形成的 ZnC 反应层,在 Sn 与柔性石墨膜之间构筑了声子传输特性更优的过渡层,起到“声子桥”的作用,从而显著降低界面热阻,提升接头的导热系数与热扩散系数。因此,Sn9Zn 接头更优的散热性能可归因于 Zn 引发的界面化学改性。

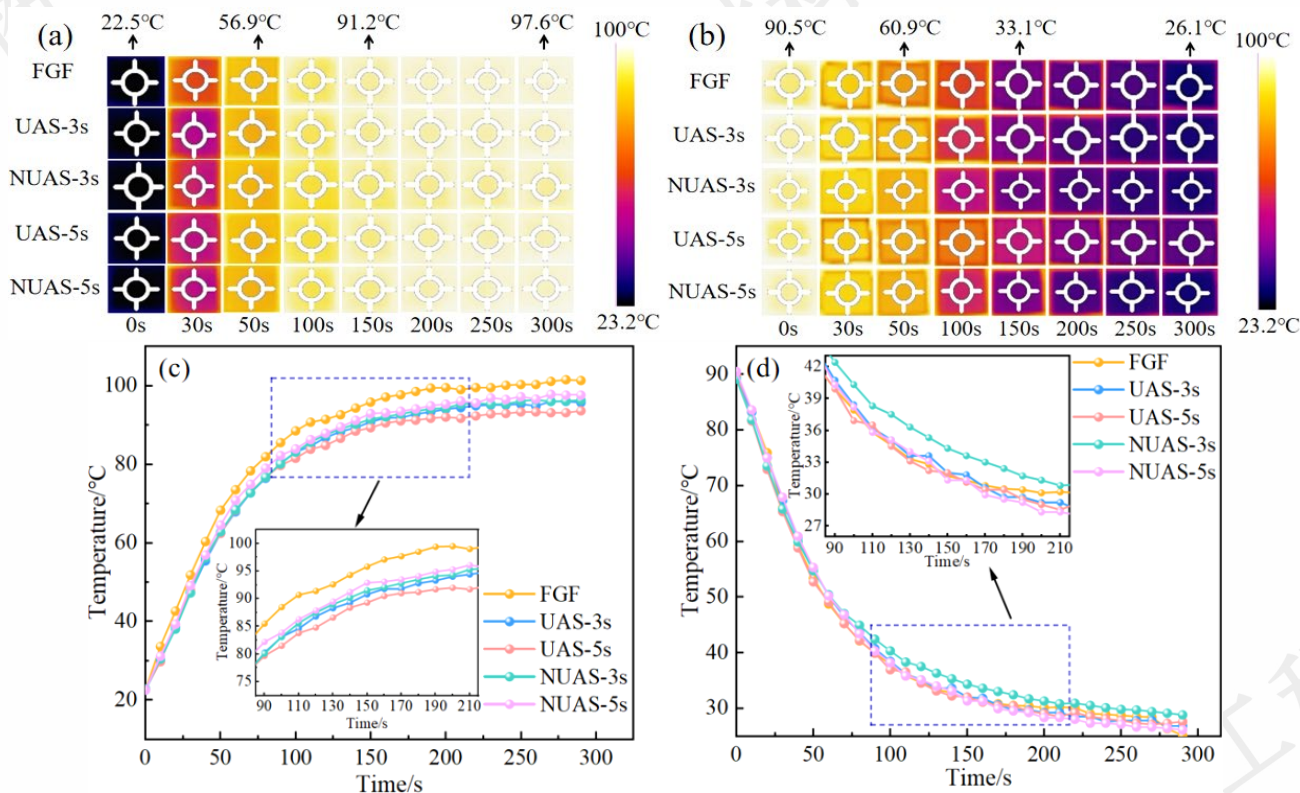


图 22 Sn9Zn 钎料连接柔性石墨膜接头的导热性能测试结果: (a)升温红外热成像图; (b)降温红外热成像图; (c)升温曲线; (d)降温曲线

Fig.22 Thermal conductivity test of the joint soldered with Sn9Zn:(a) infrared thermographic image during heating;(b) infrared thermographic image during cooling;(c) heating curve;(d) cooling curve.

4 结论

1) 本研究通过一种用于柔性石墨膜连接的超声辅助镀覆-钎焊复合工艺,实现了柔性石墨膜的低温高质量连接。系统优化了工艺参数,确定纯 Sn 钎料的镀覆参数为 45 s、320 °C、640 W; Sn9Zn 钎料为 35 s、280 °C、800 W。在此优化参数下,可获得均匀致密、与柔性石墨膜结合紧密的钎料镀层。

2) 第一性原理计算从原子/电子尺度揭示了 Sn/柔

性石墨膜界面的键合本质。电荷布居分析显示,界面 Sn 原子失去 0.49 e,而 C 原子获得 0.23 e,证实存在电荷转移。C-Sn 键的布居数介于 0.03~0.06,表明其键合作用较弱,界面结合由范德华力主导,并伴随由上述电荷转移诱导的弱共价-离子混合键合。

3) 性能测试表明,纯 Sn 钎料经超声辅助钎焊 3 s 制备的接头导电性能最优,其电导率高达 $3.49 \times 10^6 \text{ S/m}$,且在不同弯曲程度下电阻变化最小,稳定性最佳。该结果源于超声促成的致密机械互锁结构以及范德华力主导

的弱键合界面，后者有效降低了电子散射，保障了优异的电学连续性。

4) Sn9Zn 钎料接头的整体散热性能优于纯 Sn 钎料接头。无超声辅助钎焊 5 s 的 Sn9Zn 接头表现出较高的导热性能。其可归因于两方面:一是 Sn9Zn 钎料本身更高的导热潜力;二是超声镀覆改善了界面结合,降低了界面热阻,提升了导热率与热扩散系数。

参考文献 References

- [1] Chen Hui,Zhuo Fengling,Zhou Jian et al.Chemical Engineering Journal[J],2023,464:142576
- [2] Zhang Shipeng,Chhetry Ashok,Zahed Md. Abu et al.npj Flexible Electronics[J],2022,6(1):11
- [3] Chu Huaqin,Xue Jiangtao,Luo Dan et al.Advanced Materials Technologies[J],2024:2302068
- [4] Sevinchan Eren,Dincer Ibrahim,Lang Haoxiang.Applied Thermal Engineering[J],2018,140:799-813
- [5] He Peng(何鹏),Geng Huiyuan(耿慧远).Journal of Materials Engineering(材料工程)[J],2018,46(4): 1-11
- [6] Mitchell Waldrap M.Nature[J],2016,530(7589):144-147
- [7] Bai Long(白龙),Wang Panpan(王盼盼),Wang Baoli(王宝丽)et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)[J],2025,42(03):1178-1191
- [8] Gao Xiaoqun(高晓晴),Guo Quanguai(郭全贵),Liu Lang(刘朗)et al. Journal of Functional Materials(功能材料)[J],2006,2(37): 173-176
- [9] Liu Yingjun,Yang MinchenPang Kai et al. Carbon[J],2020,156: 205-211
- [10] Peng Li,Xu Zhen,Liu Zheng et al.Advanced Materials[J], 2017,29(27): 1700589
- [11] Wan Sijie,Chen Ying,Wang Yanlei et al.Matter[J],2019,1(2): 389-401
- [12] Song Rongguo,Wang Qianlong,Mao Boyang et al.Carbon[J], 2018,130:164-169
- [13] Fan Chi,Wu Bian,Song Rongguo et al.Carbon[J],2019,155: 506-513
- [14] Cam G,Koçak M.International Materials Reviews[J].1998,43(1): 1-44
- [15] Zhang Jie,Wang Tianpeng,Liu Chunfeng et al.Materials Science and Engineering[J],2014,594: 26-31
- [16] Tuan Wei-hsing,Chou Tsung-te,Kao Ching-ti et al.Journal of the European Ceramic Society[J],2018,38(1):187-191
- [17] Liu Hongda,Sun Dan,Sun Jingguo et al.journal of Physics Conference Series[J],2023,2463(1):012052
- [18] 孙康康.柔性石墨膜制备及其导热性能研究[D].武汉: 武汉理工大学, 2018
- [19] 马琳.液态钎料超声驱动填缝机理及声空化作用研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015
- [20] Jung Yang-il,Kim Sun-han,Kim Hyun-gil et al.Journal of Nuclear Materials[J],2013,441(1-3):510-513
- [21] Liu Y,Huang Z.R, Liu X.J et al.Ceramics International[J], 2009,35(8): 3479-3484
- [22] Ding Tianran(丁天然), Yang Jiao(杨骄), Zhang Lei(张雷)et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],2025,54(2):463-473
- [23] Xu Zhiwu,Yan Jiuchun,Zhang Baoyou et al. Materials Science and Engineering: A[J],2006,415(1):80-86
- [24] Zhao W.W,Yan J.C,Yang W et al.Science and Technology of Welding and Joining[J],2008,13(1):66-69
- [25] Cui Wei,Wang Cangwen,Yan Jiuchun et al.Ultrasonics Sonochemistry[J],2013,20(1): 96-201
- [26] Ding Min,Zhang Peilei,Zhang Zhenyu et al.Ultrasonics Sonochemistry[J],2010,17(2):292-297
- [27] Wielage Bernhard,Hoyer Ina,Weis Sebastian et al.Welding Journal[J],2007,86(3):67-70
- [28] Zhang Jiamin,Zhang Liang,Chen Yuhao et al.Materials Characterization[J],2026,232:116007
- [29] Fu Huaqiang,Xiao Yong,Song Rongguo et al.Carbon[J],2020,156: 55-62
- [30] Li Yuan,Xu Lianying,Jing Hongyang et al. Materials Science and Engineering: A[J],2021,824:141823
- [31] 陈春宇.基于第一性原理的元素掺杂 AlN 性能研究[D].广西, 桂林理工大学机械与控制工程学院,2025:15-16
- [32] Wang Mengxiang(王梦祥),Xu Jiaxin(许家鑫),Qin Tianxin(覃田鑫)et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],2025,54(1):224-231
- [33] 王增迁.铅磷灰石铁电性及二维磁性材料 Fe₃C₆N₆ 的第一性原理研究[D]. 山东, 曲阜师范大学物理工程学院, 2025:17
- [34] Ma Zhipeng(马志鹏),Li Haoxuan(李昊宣),Zhang Mingxuan(张茗瑄)et al.Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程)[J],2019,42(03):17
- [35] Wang Yunzhe,Wisesa Pandu,Balasubramanian Adarsh et al.Computational Materials Science[J],2021,187, 110100
- [36] Fan Yunchi,Wang Lianjun,Li Jianlin et al.Carbon[J],2010, 48(6):1743-1749
- [37] Yan Shaojiu(燕绍九), Chen Xiang(陈翔), Hong Qihu(洪起虎)et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)[J],2016, 36(3):57-70
- [38] Wei Hongchao(韦洪超),Dong Qin(董琴),Gao Jiali(高佳丽)et al. Nonferrous Metal Materials and Engineering(有色金属材料与工程)[J],2025, 46(03): 70-77
- [39] Liu Yang,Zhang Hong, Zhang Zhiming et al. Chemical Physics Letters[J],2019, 730: 316-320

- [40] Jean Paulnery, Matteo Calandra, Francesco Mauri. 2D Materials[J], 36(5):268-275
2021, 8(3):035006
- [41] Seo Sun-kyoung, Kang Sungk, Shih Da-yuan et al. Microelectronics Reliability[J], 2008, 49 (3): 288-295
- [42] Zhang Liang. Soldering & Surface Mount Technology[J], 2024, 36(5):268-275
- [43] Sharma Munish, Chung D.D.L. Journal of Electronic Materials[J], 2015, 44(3): 929-947
- [44] Guo Weibing, Wang Zhen, Niu Junlei et al. Journal of Materials Science[J], 2025, 60(40):19405-19424

Bonding Mechanism and Physical Properties of Flexible Graphite Film Joints Soldered with Sn-Based Solder

Ma Zhipeng^{1,2}, Zhang Yuting¹, Zhuang Biying^{1,3}, Liu Kunying¹, Wang Chuang¹, Li Yinan⁴, Fu xiaowei^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, Heilongjiang Province, China)

(2. Heilongjiang Application of Graphene Powder Engineering Technology Research Center, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, 150022, Heilongjiang Province, China)

(3. Key Laboratory of Graphene Application Research in Heilongjiang Province, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, 150022, Heilongjiang Province, China)

(4. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong Province, China)

Abstract: Flexible Graphite Film (FGF) has great application potential in the field of flexible electronic thermal management, but its inherent poor wettability and layered structure restrict reliable joining. In this paper, an ultrasonic-assisted plating-brazing composite process is proposed; using pure Sn and Sn9Zn solders, low-temperature joining of FGF is realized. The ultrasonic plating process is systematically optimized, and the bonding mechanism at the Sn/FGF interface is investigated by first-principles calculations. The microstructure and properties of joints with and without ultrasonic assistance are comparatively analyzed. The results show that ultrasonic plating can form a uniform coating on the FGF surface; for pure Sn solder the optimum ultrasonic plating time is 45 s, temperature 320 °C, power 640 W, whereas for Sn9Zn solder the optimum time is 35 s, temperature 280 °C, power 800 W. Ultrasonic brazing significantly improves interfacial bonding and promotes the formation of a mechanical interlocking structure between solder and FGF. First-principles calculations reveal that Sn atoms lose electrons and C atoms gain electrons at the interface; the C-Sn bond population is between 0.03 and 0.06. Combined with the calculated work of separation, comprehensive analysis indicates that Sn/FGF interfacial bonding is dominated by van der Waals forces and weak chemical bonding induced by charge transfer, accompanied by weak covalent-ionic mixed bonding. In terms of joint performance, joints ultrasonically brazed for 3 s with pure Sn solder exhibit the best electrical conductivity, superior to joints ultrasonically brazed for 5 s with Sn9Zn solder; the electrical conductivities are 3.49×10^6 S/m and 2.25×10^6 S/m, respectively, and the stability in bending tests is better than that of joints without ultrasonic assistance. In heat dissipation, Sn9Zn-brazed joints are overall superior to pure Sn joints; because of secondary ultrasonic application during joining, 5 s Sn9Zn joints brazed without ultrasonic assistance display the optimum thermal conductivity and thermal diffusivity.

Key words: flexible graphite film; Sn-based solder; interfacial engineering; first-principles; thermal dissipation

Corresponding author: Ma Zhipeng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, P. R. China, Tel: 0086-451-88036215, E-mail: mazhipeng@usth.edu.cn